

Partial English Translation of
Japanese Patent Laying-Open No. 10-29895

[Title of the Invention] Manufacturing Apparatus for Silicon Ribbon and Manufacturing Method Thereof

[Abstract]

[Object] To obtain an apparatus for and a method of manufacturing a fast-drawable silicon ribbon having a controlled thickness, a flat surface and high purity while avoiding quenching in solidification.

[Solving Means] The apparatus is constituted of a silicon heating/melting part, a rotary cooler made of a heat-resistant material, a mechanism pressure-supplying a silicon melt to the outer peripheral surface of the rotary cooler with the pressure of a jet and an enclosure wall dipped in the silicon melt.

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] An apparatus for manufacturing a silicon ribbon constituted of a silicon heating/melting part, a rotary cooler made of a heat-resistant material, a mechanism pressure-supplying a silicon melt to the outer peripheral surface of said rotary cooler with the pressure of a jet and an enclosure wall dipped in said silicon melt.

[Claim 3] The apparatus for manufacturing a silicon ribbon according to claim 1, wherein said rotary cooler is made of high-density graphite, and the surface of said rotary cooler is coated with a silicon nitride film.

[Claim 5] A method of manufacturing a silicon ribbon with the apparatus for manufacturing a silicon ribbon according to claim 1, setting the temperature of the outer peripheral surface of said rotary cooler in a temperature range of at least 900°C.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Figs. 1 to 3 are diagrams related to an embodiment of the present invention.

[0017] Fig. 1 is a schematic sectional view of an apparatus for manufacturing a silicon ribbon according to the embodiment of the present invention. Referring to Fig. 1, the apparatus is constituted of a crucible 1 of high-density graphite (Toyo Tanso 1G-11, for example), a stirring propeller unit 2, a rotary cooler 3 and an enclosure wall 4 dipped in a silicon melt as well as a ceramic wedge 5 and a guide roller 6. Numeral 7 denotes the silicon melt, and numeral 8 denotes a drawn silicon ribbon. A propeller 9 mounted on the forward end of the stirring propeller unit 2 and a surface layer 10 of the rotary cooler 3 are coated with silicon nitride films, to be deteriorated in wettability with respect to the silicon melt. This apparatus for manufacturing a silicon ribbon is set in a chamber sealed in an Ar gas atmosphere. A silicon heating/melting part is constituted of the aforementioned crucible 1 and high-frequency heating coils provided on the side wall and the back surface of the crucible 1. The stirring propeller unit 2 is an example constituting a mechanism pressure-supplying the silicon melt to the outer peripheral surface of the rotary cooler with the pressure of a jet.

[0018] The rotary cooler 3 is now described. Fig. 2 is a schematic sectional view of the rotary cooler 3. In this rotary cooler 3, the surface layer 10 deteriorated in wettability with respect to the silicon melt is provided on a drum 11 of high-density graphite (Toyo Tanso 1G-11) having excellent heat conductivity, with flanges (made of stainless steel) 13 provided on both ends. Cooling nozzles 14 and 15 are provided at the center for feeding cooling gas such as nitrogen. The surface layer 10 is treated with a material having inferior wettability with respect to the silicon melt. For example, impalpable powder of silicon nitride is dissolved in PVA (polyvinyl alcohol), and slurried by a ball mill. This slurry is applied onto the drum 11 and baked at 900°C for about 2 hours, for forming the surface layer 10. The thickness thereof is about several 10 μm , and this silicon nitride film strongly adheres to the high-density graphite surface of the base. Through

single formation of the applied and baked silicon nitride film, the apparatus can be used for manufacturing a single silicon ribbon.

[0019] A method of manufacturing a silicon ribbon with the apparatus for manufacturing a silicon ribbon (Fig. 1) is now described. About 40 kg of a high-purity polycrystalline silicon raw material (purity: eleven nines 99.99999999 %) is introduced into the crucible 1 having a volume of about 25 l, and melted by outputs from the high-frequency heating coils provided on the side wall and the back surface of the crucible 1. The relative temperature is detected with a pyrometer or a thermocouple, for keeping the temperature of the silicon melt higher by about 100°C than the melting point (about 1420°C). The propeller 9 of the stirring propeller unit 2 is rotated in this state at a rotational frequency of about 100 rpm, for feeding the silicon melt 7 into the enclosure wall 4 provided under the rotary cooler 3. The silicon melt is pressure-supplied to the surface layer 10 of the rotary cooler 3 having inferior wettability, overflows the upper portion of the enclosure wall 4 and returns to the crucible 1, to be circulated/supplied. The depth of the rotary cooler 3 dipped in the silicon melt is estimated to be about 20 m at this time. The length of a silicon ribbon obtained by single filling of the silicon polycrystalline material is about 40 to 80 m.

[0020] The silicon melt can alternatively be pressure-supplied to the surface layer 10 of the rotary cooler 3 by pressurization with a piston or through the difference in elevation between the enclosure wall 4 and the crucible 1.

[0021] While the silicon melt hits the surface layer 10 of the rotary cooler 3 with a pressure of 10 gf/cm², stress of about 1 kg against the overall growth surface (10 by 10 cm) of the substrate is sufficient as the strength for holding the drawn silicon ribbon 8 on the rotary cooler 3. As to the dimensions of the rotary cooler 3 of this apparatus, a cylindrical cooler having a diameter of 20 cm and a length of 12 cm was employed for limiting a portion hit by the silicon melt 7 in the enclosure wall 4 to the surface layer 10 of the aforementioned rotary cooler 3. In order to cool this rotary cooler 3, industrial high-purity nitrogen gas was fed at a flow rate of about 170 l/min. thereby controlling the surface temperature of the surface layer

10 to about 1300°C in a continuously growing state, as shown in Fig. 2.

[0022] The silicon ribbon is first drawn as follows: A carbon net is previously wound on the surface layer 10 of the cooler 3, and drawn outward from the apparatus. Cooling is so started as to start rotating the rotary cooler when solid silicon starts to adhere onto the carbon net, and the carbon net is drawn outward synchronously with this rotation. The silicon ribbon is continuously drawn from a seed of the solid silicon growing on the carbon net.

[0023] It was possible to continuously grow a silicon ribbon 8 having a width of about 10 cm and a thickness of about 0.5 mm to 1.0 mm by rotating this cylindrical rotary cooler 3 (diameter: 20 cm) at about 25 rpm. The rate for drawing the silicon ribbon is 3 to 15 m/min., and the rotational speed of the rotary cooler 3 is about 8 to 25 rpm. The apparatus for manufacturing a silicon ribbon is under an inert Ar gas atmosphere, and hence the surface of the drawn silicon ribbon has metallic luster.

[0024] A substantially flat plane having metallic luster is obtained on the surface of the silicon ribbon not in contact with the surface layer 10 of the rotary cooler 3, and hence the surface of this state can be used as such for forming a junction by a diffusion method, epitaxy or a Schottky method or for forming a desired film.

[0025] When the surface layer 10 of this rotary cooler 3 is flat, a substantially flat surface having roughness (irregularity) identical to that of the graphite surface is obtained to allow vacuum chucking necessary for a process of a solar cell described later, and a step of printing/alloying an aluminum electrode paste material for forming a back surface BSF for improving efficiency of the solar cell is also possible.

[0026] The drawn silicon ribbon is chemically unreactive with the surface layer 10 of the rotary cooler 3 and does not adhere to the surface layer 10 at all or leaves a small amount of silicon fragments, and it is possible to completely remove silicon bits by mounting the ceramic wedge 5. The drawn silicon ribbon can be taken out through a gas-sealed slit portion on the wall of the apparatus through the guide roller 6. The thickness of the silicon ribbon is controlled through the flow rate of cooling gas fed to the

rotary cooler 3 and the rotational frequency of the rotary cooler.

[0027] The crystal orientation of the grown silicon ribbon, dominated by the $\langle 112 \rangle$ direction due to the main crystal growth mediated by twins if the rotational frequency is at a low level of about 5 rpm (about 3 m/min.), exhibits random orientation when the drawing rate is further increased.

[0028] Thus, the silicon ribbon prepared at the drawing rate of about 15 m/min. (about 25 rpm) exhibits a considerably large crystal grain size of about 0.1 mm to 2.0 mm and has sufficient quality as the semiconductor substrate for a solar cell.

[0029] In this apparatus, the cooler 3 has the small diameter of 20 cm so that the silicon ribbon curls with a curvature close to that of the rotary cooler immediately after the same is drawn out. However, this curling can be relaxed by increasing the diameter of the rotary cooler to at least 50 cm.

[0030] The surface layer 10 of the rotary cooler 3, having a flat shape in the above description of Fig. 2, can be subjected to U-shaped or V-shaped working with a depth of 0.07 mm and a pitch of about 0.07 mm. When the surface of the cooler 3 is previously subjected to fine irregular or groove-shaped working in order to reduce reflection on a receiving surface of the solar cell, a silicon substrate having an inverse-irregular or inverse-groove surface can be prepared particularly effectively in a device such as a solar cell requiring to incorporate a larger quantity of light into the substrate. The silicon ribbon having the surface layer subjected to irregularization exhibits such a specific effect that an effect of confining incident light is increased due to the irregularization of the surface layer and a large quantity of incident light can be incorporated into the substrate so that light conversion efficiency can be improved.

[0031] Table 1 shows the electrical characteristics of obtained silicon ribbons (grown through a rotary cooler under a surface temperature of about 1300°C). In Example (upper row) according to the embodiment of the present invention, the dimensions of the silicon ribbon are 100 mm by 100 mm by 0.25 mm, the growth rate is 15,000 cm²/min., the substrate is of a P type, the specific resistance is 0.8 Ω·cm, and the lifetime is 10 μsec. In an example according to casting (prepared by polycrystallizing a silicon

melt as such by slow cooling), on the other hand, the dimensions of a cut wafer are 100 mm by 100 mm by 0.3 mm, the growth rate is 350 cm²/min., the substrate is of a P type, the specific resistance is 1 Ω·cm, and the lifetime is 25 μsec. This indicates that the silicon ribbon according to the present invention has excellent electrical characteristics extremely close to the characteristics of the conventional cast substrate. A doping method for the silicon ribbon to the P type is carried out by adding a high-concentration Si pellet containing B (boron).

[0032]

[Table 1]

	Dimensions of Semiconductor Substrate (mm)	Growth Rate (cm ² /min)	Conductivity Type	Specific Resistance (Ω cm)	Lifetime (μsec)
Invention	100 x 100 x 0.25	15000	P type	0.8	10
Casting	100 x 100 x 0.3	350	P type	1	25

[0033] Further, Table 2 shows results as to an effect of purification of the silicon melt according to the present invention. When impurity elements were analyzed by inductively coupled plasma spectrometry while employing the inventive apparatus for manufacturing a silicon ribbon shown in Fig. 1 with a raw material of metal-grade silicon, it was possible to purify the raw material by reducing impurity contents (unit: ppm) of 400 of Ca, 21 of B, 64 of P, 230 of Fe, 450 of Al, 146 of Mn and 18 of Mg to 24 of Ca, 16 of B, 31 of P, 70 of Fe, 220 of Al, 3 of Mn and <1 of Mg respectively according to the present invention due to a purification effect (segregation).

[0034]

[Table 2]

Type of Impurity	(unit: ppm)						
	Ca	B	P	Fe	Al	Mn	Mg
Inventive Semiconductor Substrate	24	16	31	70	220	3	<1
Metal-Grade Silicon (Raw Material)	400	21	64	230	450	146	18

[0035] Then, a solar cell was prepared according to an ordinary method. A silicon ribbon was cut into 10 cm square with a YAG laser device. An exemplary procedure is a general technique such as etching of substrate → texture etching → P diffusion → removal of oxide film → formation of antireflection coating → back etching → formation of back electrode → baking → printing of front electrode → baking →.

[0036] The solar cell obtained in this manner (about several cm² in a silicon ribbon conditioned to crack with an area of about 100 cm²) exhibits excellent characteristics of an open-circuit voltage Voc of 590 mV, a short-circuit current Jsc of 29 mA/cm², F.F. of 0.72 and conversion efficiency η of 12.3 % in AM1 as shown in Table 3, indicating that these are characteristics following those of a conventional CZ substrate and a conventional cast substrate.

[0037]

[Table 3]

	Open-Circuit Voltage (mV)	Short-Circuit Current Jsc (mA/cm ²)	Fill Factor F.F	Conversion Efficiency (%)
Invention	590	29	0.72	12.3
CZ Method	620	35	0.75	16.3
Casting	610	33	0.74	14.9

[0038] Fig. 3 shows results of an experiment made as to the relationship between the surface temperature of the cooler 3 and photoelectric conversion efficiency of a solar cell prepared from a grown silicon ribbon. Referring to Fig. 3, the horizontal and vertical axes show the surface temperature of the cooler 3 and the conversion efficiency of the solar cell respectively, while marks ○ indicate conditions causing no cracking of the silicon ribbon and marks ▲ indicate conditions causing cracking of the silicon ribbon. While samples of the marks ▲ exhibited characteristics with a small area with substrates cracked in preparation of cells, evaluation of the characteristics is not influenced. The internal stress of each substrate was increased and semiconductor characteristics of the

substrate were lowered at the same time as the silicon melt was quenched in crystal growth. It is understood from the results shown in Fig. 3 that an excellent solar cell of a silicon ribbon is obtained when the temperature of the surface layer 10 of the rotary cooler 3 is in the range of at least 900°C (the rate for drawing the silicon ribbon at this time is about 15 m/min., and the rotational frequency is about 25 rpm).

[0039]

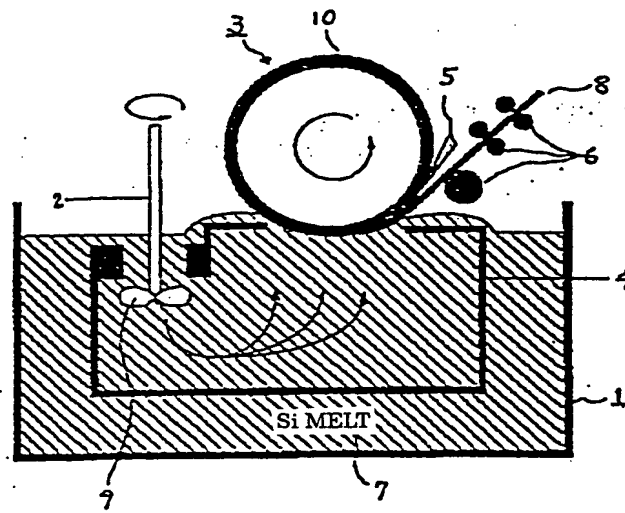
[Effects of the Invention] The apparatus for manufacturing a silicon ribbon according to claim 1 of the present invention, constituted of the silicon heating/melting part, the rotary cooler made of a heat-resistant material, the mechanism pressure-supplying the silicon melt to the outer peripheral surface of the rotary cooler with the pressure of a jet and the enclosure wall dipped in the silicon melt, can obtain a silicon ribbon having excellent flatness and superior electrical characteristics at a high drawing rate. It is possible to obtain a silicon ribbon particularly excellent in flatness on one surface not in contact with the rotary cooler. When made of high-density graphite, the rotary cooler can be operated at a high surface temperature close to the melting point of silicon.

[0041] The apparatus for manufacturing a silicon ribbon according to claim 3 of the present invention, characterized in that the said rotary cooler is made of high-density graphite and the surface of this rotary cooler is coated with a silicon nitride film, can hold the silicon melt in high purity and obtain a high-purity semiconductor silicon ribbon. Further, it is possible to continuously draw the silicon ribbon while preventing the silicon ribbon from adhering to the surface of the rotary cooler.

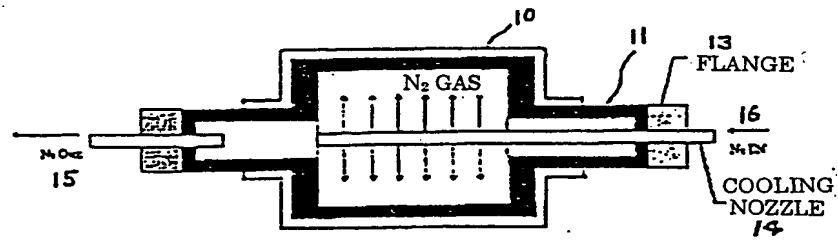
[0043] Further, the method of manufacturing a silicon ribbon according to claim 5 of the present invention sets the temperature of the outer peripheral surface of the said rotary cooler to the temperature range of at least 900°C, can provide a method of obtaining an uncrackable silicon ribbon having a small number of crystal defects, large crystal grain sizes, excellent crystal flatness and superior electrical characteristics at a high

drawing rate. In addition, it is possible to provide a method of manufacturing a silicon ribbon having an excellent purification effect by positively utilizing segregation.

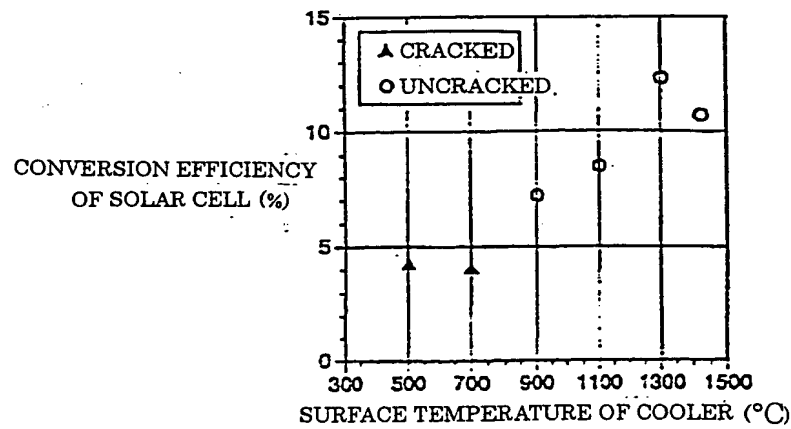
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



Japan Patent Office
Patent Laying-Open Gazette

Patent Laying-Open No. 10-29895
Date of Laying-Open: February 3, 1998
International Class(es): C30B 29/06
H01L 31/04

(7 pages in all)

Title of the Invention: Manufacturing Apparatus for Silicon
Ribbon and Manufacturing Method
Thereof

Patent Appln. No. 8-187068
Filing Date: July 17, 1996
Inventor(s): Kazuto IGARASHI, Toshihiro MACHIDA,
Toru NUNOI, and Koji TOMITA
Applicant(s): Sharp Kabushiki Kaisha

(transliterated, therefore the
spelling might be incorrect)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-29895

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/06	5 0 3		C 3 0 B 29/06	5 0 3
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	X

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-187068

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月17日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 五十嵐 万人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 町田 智弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 布居 徹

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

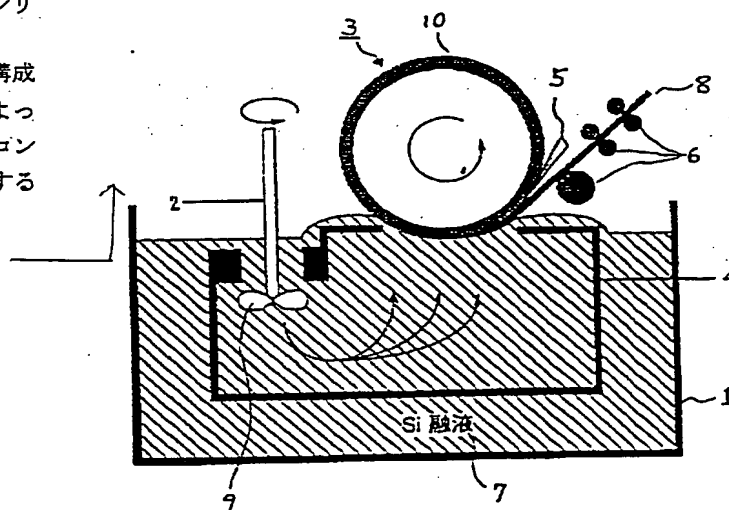
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンリボンの製造装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 凝固時の急冷を避け、制御された厚さを持ち、表面が平坦で且つ高純度の高速引き出し可能なシリコンリボンの製造装置及び製造方法を得ること。

【解決手段】 シリコンの加熱融解部と、耐熱材で構成された回転冷却体と、シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構及びシリコン融液に浸漬した囲い壁から構成されることを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンの加熱融解部と、耐熱材で構成された回転冷却体と、シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構及びシリコン融液に浸漬した囲い壁から構成されることを特徴とするシリコンリボンの製造装置。

【請求項2】 請求項1記載のシリコンリボンの製造装置において、前記シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構に攪拌プロペラ装置を用いることを特徴とするシリコンリボンの製造装置。

【請求項3】 請求項1記載のシリコンリボンの製造装置において、前記回転冷却体を高密度黒鉛により構成し、該回転冷却体の表面を窒化珪素膜にて被覆したことを特徴とするシリコンリボンの製造装置。

【請求項4】 請求項1記載のシリコンリボンの製造装置において、前記回転冷却体に供給されたシリコン融液がシリコン融液に浸漬した囲い壁をオーバーフローし、前記シリコンの加熱融解部の坩堝内を循環することを特徴とするシリコンリボンの製造装置。

【請求項5】 請求項1記載のシリコンリボンの製造装置を用いるシリコンリボンの製造方法において、前記回転冷却体の外周面の温度を900℃以上の温度範囲とすることを特徴とするシリコンリボンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主として太陽電池等に用いることができるシリコンリボンの製造装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン融液を回転冷却体を用いて晶出または多結晶化させる方法としては、例えば、特公平7-53569号公報、ケイ素の精製方法（出願人：昭和アルミニウム株式会社）や特開昭61-275119号公報、シリコンリボンの製造方法（出願人：川崎製鉄株式会社）などがある。

【0003】 特公平7-53569号公報は、ケイ素の精製方法に関するものであるが、図6に示されるように、粗製珪素中に不活性ガス雰囲気下に中空回転冷却体を浸漬し、この冷却体の外周面に珪素を晶出させることにより、純度99.9%以上の高純度珪素を得ることを目的にしている。

【0004】 特公平7-53569号公報の構成は次の通りである。予めるつぼ62内に、粗製珪素例えば、鉄0.50%、アルミニウム0.45%を含有する粗製珪素を入れておき、不活性ガス供給管63から、溶解炉61内に不活性ガス例えば、アルゴンガスを供給し、溶解炉61内をアルゴンガス雰囲気とする。次いで、まずヒータ64により粗製珪素を溶解して熔融珪素とし、これを約1500℃に加熱保持しておく。次いで、冷却流

体供給管65を通して内部に冷却流体を供給しながら、回転冷却体66を回転例えば、回転数400rpmで回転させる。この操作を10分間程度行った後、冷却体66の回転を停止させる。冷却体66の外周面に珪素塊Sが晶出する。

【0005】 次に、特開昭61-275119号公報は、円筒状の回転冷却の円筒面の一部を熔融シリコン中に浸漬し、該回転冷却体を回転させながら円筒面に生成するシリコン凝固殻を引き出すことによるシリコンリボンの製造方法に関するものである。

【0006】 図5は従来例の回転冷却体50の構造説明図である。回転冷却体50の構造は、熱伝導性のよい銅などの板で円筒ドラム51を構成し、その内部に水冷あるいは空冷等の冷却機構を設ける。この内部水冷金属体（円筒ドラム）51の外側を耐火物52で覆う。外部耐火物52には窒化珪素セラミックスを用い、円筒部の厚みを3mmとした。この外部耐火物52の円筒部を冷却するため銅製の内部水冷金属体51を内蔵した。そして、内部水冷金属体51による外部耐火物側面53の冷却を防止するため5mmの隙間54を設けた。なお、回転冷却体の円筒部の長さを8cm、直径を10cmとした。この回転冷却体の円筒部表面から2.5cmの位置までを熔融シリコンに浸漬し、回転させながらシリコンリボンを製造する実験を行っている。55は水冷パイプであり、56はその保持部である。

【0007】 回転冷却体に用いる耐火物52としては、高温高強度材料として使用される窒化珪素や炭化珪素、窒化硼素などのセラミックスが適している。特に窒化珪素セラミックスが耐熱耐火物として最も適している。また、窒化硼素または窒化硼素を含有するセラミックスは、生成するシリコン中に硼素が微量含有されるとP型太陽電池として有利となる利点がある。

【0008】 図4はこの回転冷却体51を用いた従来例のシリコンリボンの製造装置である。同図において、57はシリコン融液であり、58は成長したシリコンリボンである。この従来例では、シリコンリボンの引き上げ速度は10～50cm/min、シリコン融液の過熱度は5℃～25℃（シリコン融点より5℃～25℃高い状態）、回転冷却体の冷却は冷却水を用いており、製造したシリコンリボンの結晶粒径は100μm以上あった。そして、熔融シリコン過熱度をシリコンリボン引き上げ速度によって決まる臨界値（C曲線）より高い値にすることにより、シリコンリボンの割れの発生を防止している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 図4に示される従来例では、シリコンリボンの引き出し面は、回転冷却体51の上面に位置している。言い換えれば、シリコン融液を回転冷却体の上に載せて冷却し、シリコンリボンを得る方法である。従って、回転冷却体に接するシリコンリボ

ンの表面は耐火物 52 によって規制され、平坦な表面が得られと考えられるが、その外表面を規制するものは何も無く、平坦で、且つ厚さの均一なシリコンリボンを得にくいと考えられる。

【0010】そこで本発明の目的は、凝固時の急冷を避け、制御された厚さを持ち、且つ一方の面はシリコン融液から直接成長するシリコンリボンの製造装置及び製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 記載のシリコンリボンの製造装置は、シリコンの加熱融解部と、耐熱材で構成された回転冷却体と、シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構及びシリコン融液に浸漬した囲い壁から構成されることを特徴とするものである。

【0012】また、本発明の請求項 2 記載のシリコンリボンの製造装置は、前記シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構に搅拌プロペラ装置を用いることを特徴とするものである。

【0013】また、本発明の請求項 3 記載のシリコンリボンの製造装置は、前記回転冷却体を高密度黒鉛により構成し、該回転冷却体の表面を窒化珪素膜にて被覆したことを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の請求項 4 記載のシリコンリボンの製造装置は、前記回転冷却体に供給されたシリコン融液がシリコン融液に浸漬した囲い壁をオーバーフローし、前記シリコンの加熱融解部の坩堝内を循環することを特徴とするものである。

【0015】更に、本発明の請求項 5 記載のシリコンリボンの製造方法は、前記回転冷却体の外周面の温度を 900℃以上の温度範囲とすることを特徴とするものである。上記、本発明の特徴は請求項 1 に記載されているように、シリコン融液をシリコンに対して濡れ性の悪い表面をもつ回転冷却体に加圧供給し、融液を冷却体に化学的に付着させず、物理的に押し付けながら凝固させる点にある。

【0016】

【発明の実施の形態】図 1 乃至図 3 は本発明の一実施の形態に関する図である。

【0017】本発明の一実施の形態よりなるシリコンリボンの製造装置の略断面図を図 1 に示す。図 1 を説明すると、高密度グラファイト（例えば、東洋炭素 1G-11 など）製の坩堝 1、搅拌プロペラ装置 2、回転冷却体 3、シリコン融液に浸漬した囲い壁 4 及びセラミックス製の楔 5、ガイドローラー 6 により構成される。7 はシリコン融液であり、8 は引き出されたシリコンリボンである。搅拌プロペラ装置 2 の先端に取り付けられたプロペラ 9 及び回転冷却体 3 の表面層 10 は窒化ケイ素膜でコーティングされており、シリコン融液に対する濡れ性を悪くする処理を施してある。そして、このシリコンリ

ボンの製造装置は Ar ガス雰囲気中にシールされたチャンバ内に設置されている。シリコンの加熱融解部は上記坩堝 1 及び坩堝 1 の側壁及び裏面に設けた高周波加熱コイルより構成されている。また、搅拌プロペラ装置 2 は、シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構を構成する一例である。

【0018】次に回転冷却体 3 について説明する。図 2 は回転冷却体 3 の略断面図である。回転冷却体 3 は、熱伝導の良い高密度グラファイト（東洋炭素 1G-11）製のドラム 11 の上に、シリコン融液に対する濡れ性の悪い処理を施した表面層 10、を設け、両端にフランジ（ステンレス製）13 がある。中心には冷却ノズル 14 及び 15 があり、窒素などの冷却ガスが流される。表面層 10 はシリコン融液に対する濡れ性の悪い材料で処理されている。例えば、PVA（ポリビニールアルコール）に微粉末の窒化珪素を溶かし、ボールミルにより、スラリー状とする。これをドラム 11 の上に塗布し、900℃、2 時間程度焼成して、表面層 10 を形成する。この厚さは数十 μm 程度であり、基体の高密度グラファイト表面にこの窒化珪素膜は強固に付着している。塗布し、焼成する 1 回の窒化珪素膜の形成により、1 回のシリコンリボンの製造の使用に耐えるものである。

【0019】次に、シリコンリボンの製造装置（図 1）によるシリコンリボンの製造方法について説明する。容積約 25 リットルの坩堝 1 に、高純度多結晶シリコン原料（純度イレブンナイン 99.99999999%）を約 40 kg を入れ、坩堝 1 の側壁及び裏面に設けた高周波加熱コイルの出力によりシリコン多結晶を融解する。パイロメータ又は熱電対により、相対温度を検出して、シリコン融液の温度を融点（約 1420℃）よりも 100℃程度高く保つ。この状態で搅拌プロペラ装置 2 のプロペラ 9 を回転数 100 rpm 程度で回転させ、シリコン融液 7 を回転冷却体 3 の下部に設けた囲い壁 4 内に送り込む。シリコン融液は回転冷却体 3 の濡れ性の悪い表面層 10 に加圧供給され、囲い壁 4 の上部をオーバーフローして坩堝 1 に戻り、循環供給される。この時の回転冷却体 3 のシリコン融液への浸漬の深さはおよそ 20 mm 程度と推定される。また、1 回のシリコン多結晶の充填により得られるシリコンリボンの長さは、40～80 mm 程度である。

【0020】シリコン融液の回転冷却体 3 の表面層 10 への加圧供給の方法としては、この他にピストンによる加圧もしくは囲い壁 4 と坩堝 1 の高低差を利用することもできる。

【0021】シリコン融液の回転冷却体 3 の表面層 10 に当たる圧力としては 10 gf/cm^2 の大きさであるが、基板の成長面（ $10 \times 10 \text{ cm}$ ）全体に対しては、ほぼ 1 kg の大きさになることで、引き出し中のシリコンリボン 8 の回転冷却体 3 への保持強度としては十分な応力である。この装置の回転冷却体 3 の大きさは、直径

20cm、長さ12cmの円筒状を用い、囲い壁4でシリコン融液7が当たる部分が上記の回転冷却体3の表面層10に限定されるようにした。この回転冷却体3の冷却方法としては、図2に示されるように、工業用高純度窒素ガスを流量170リットル/分程度流すことにより、表面層10が連続成長状態で、約1300℃程度の表面温度となるように制御した。

【0022】また、シリコンリボンの最初の引き出しは次のようにして行われる。冷却体3の表面層10に予めカーボンネットを巻き付けておき、装置外部までネットを引き出しておく。冷却を開始し、カーボンネット上に固体シリコンの付着が始まった時点で、回転冷却体を回転しはじめ、この回転に同期して、カーボンネットを外へ引き出す。カーボンネット上に成長した固体シリコンを種として、シリコンリボンが連続的に引き出される。

【0023】この円筒状の回転冷却体3（直径20cm）を25rpm程度で回転させ、連続的に幅10cm程度、厚さ0.5mm～1.0mm程度のシリコンリボン8を連続成長させることができた。シリコンリボンの引き出し速度は3～15m/分、回転冷却体3の回転速度は8～25rpm程度である。そして、シリコンリボンの製造装置が不活性なArガス雰囲気下にあるため、引き出されたシリコンリボンの表面は金属光沢をしている。

【0024】回転冷却体3の表面層10に接しないシリコンリボンの表面は、金属光沢のあるほぼ平坦な面が得られるので、そのままの表面の表面状態を用いて拡散法は勿論のこと、エピタキシャル法、ショットキー法などの接合形成や所望の製膜形成が可能である。

【0025】また、この回転冷却体3の表面層10の表面が平坦の場合、表面の粗さ（凹凸度）はグラファイト面と同じほぼ平滑な面が得られ、後に述べる太陽電池セルのプロセスに必要な真空チャッキングが可能となり、太陽電池の高効率化のための裏面BSF形成用アルミニウム電極ペースト材料の印刷・合金化などの工程も可能である。

【0026】引き出されたシリコンリボンは、回転冷却体3の表面層10とは化学反応がなく、表面層10には全く固着しないか、若干のシリコン細片が残ることから、セラミックス製の楔5を取り付けることにより、シリコンリボンの小片を完全に除去できる。引き出されたシリコンリボンの取り出しはガイドローラ6を介して、装置壁のガスシールされたスリット部分から取り出すことができる。また、シリコンリボンの厚さは、回転冷却体3に流す冷却ガスの流量、及び回転冷却体の回転数により制御される。

【0027】成長したシリコンリボンの結晶方位は、回転数が約5rpmと遅い（約3m/分程度）場合、双晶を媒体とする結晶成長が主体となり、シリコンリボンの結晶方位は<112>方向が優勢となるが、更に引き出し速度を早くするとランダム方位となる。

【0028】このように、引き出し速度が15m/分程度（25rpm程度）で作成したシリコンリボンの結晶粒径は0.1mm～2.0mm程度とかなり大きく、太陽電池用の半導体基板として十分な品質を有している。

【0029】また、この装置では、冷却体3の直径が20cmと小さいため、引き出し直後のシリコンリボンは回転冷却体に近い曲率でカールする。しかし、回転冷却体の直径を50cm以上と大きく取ることにより、このカール現象は緩和される。

【0030】上記の図2の説明において、回転冷却体3の表面層10の表面形状は平坦なものであったが、深さ0.07mm、ピッチ0.07mm程度のU字型またはV字型の加工を施すことができる。冷却体3の表面形状としては、太陽電池となった時の受光面側の反射低減のため、あらかじめ冷却体3表面に微細な凹凸形状、構形状などの加工を行うことにより、片面が逆凹凸形状表面、逆溝形状表面を有するシリコン基板の作製が可能になり、太陽電池など光を基板内部により多く取り込む必要のあるデバイスにおいては特に有効になる。この表面層の凹凸化処理によるシリコンリボンの特有の効果は、表面層の凹凸化処理により、入射光の閉じ込め効果が大きくなり、多くの入射光を基板内部に取り込むこと結果、光変換効率を高めることができることである。

【0031】次に、得られたシリコンリボン（回転冷却体の表面温度が約1300℃付近で成長したもの）の電気的特性を表1に示す。本発明の一実施の形態よりなる例（下段）では、シリコンリボンの寸法が100mm×100mm×0.25mm、成長速度が15,000cm²/min、基板のタイプはP型、比抵抗0.8Ω・cm、ライフタイムが10μsecである。一方キャスト法（シリコン融液を徐冷により、そのまま多結晶化したもの）の場合は、切り出したウェハの寸法が100mm×100mm×0.3mm、成長速度が350cm²/min、基板のタイプはP型、比抵抗1Ω・cm、ライフタイムが25μsecである。本発明のシリコンリボンは、従来のキャスト基板の特性に極めて近い優れた電気的特性を持つことを示している。シリコンリボンのP型へのドーピング方法は、B（ボロン）を含む高濃度Siペレットの添加によって行う。

【0032】

【表1】

	半導体基板の寸法 (mm)	成長速度 (cm^2/min)	導電型	比抵抗 (Ωcm)	ライフタイム (μsec)
本発明	100×100×0.25	15000	P型	0.8	10
キャスト法	100×100×0.3	350	P型	1	25

【0033】さらに、本発明によるシリコン融液の精製効果についての結果を表2に示す。図1に示した本発明によるシリコンリボンの製造装置を用い、原料として金属級シリコンを用いた場合の不純物元素の分析をICP発光法により行ったところ、原料の不純物（単位：ppm）、Caが400、Bが21、Pが64、Feが230、Alが450、Mnが146、Mgが18、であつ

たものが、精製効果（偏析現象）により、本発明では、Caが24、Bが16、Pが31、Feが70、Alが220、Mnが3、Mgが<1、と高純度化することができた。

【0034】

【表2】

（単位：ppm）

不純物の種類	Ca	B	P	Fe	Al	Mn	Mg
本発明の半導体基板	24	16	31	70	220	3	<1
金属級シリコン（原料）	400	21	64	230	450	146	18

【0035】次に、通常の方法により、太陽電池セルを作成した。シリコンリボンをYAGレーザ装置を用いて10cm角に切断した。工程手順の一例は、基板のエッチング→テクスチャエッチ→P拡散→酸化膜除去→反射防止膜の形成→バックエッチ→裏面電極の形成→焼成→表面電極印刷→焼成→などの一般的に手法である。

【0036】このようにして得られた太陽電池セル（面積約100cm²程度で割れの生じる条件のシリコンリ

ボンでは数cm²程度である）の特性はAM1において、表3に示すように、開放電圧 $V_{oc}=590\text{mV}$ 、短絡電流 $J_{sc}=29\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $F.F=0.72$ 、変換効率 $\eta=12.3\%$ 、と優れた特性を示し、従来のCZ法基板、同キャスト基板に準ずる特性であることを示している。

【0037】

【表3】

	開放電圧 V_{oc} (mV)	短絡電流 J_{sc} (mA/cm^2)	フィッファクタ $F.F$	変換効率 (%)
本発明	590	29	0.72	12.3
CZ法	620	35	0.75	16.3
キャスト法	610	33	0.74	14.9

【0038】冷却体3の表面温度と、成長したシリコンリボンで作製した太陽電池の光電変換効率の関連性について行った実験結果を図3に示す。この図は、横軸に冷却体3の表面温度を、縦軸に太陽電池の変換効率を取ったものであり、図中、○印はシリコンリボンの割れの発生しなかった条件を示し、▲印はシリコンリボンの割れの発生した条件を示す。▲印の試料では、セル作製時に基板に割れがあり、小面積での特性を示したが、特性の評価には影響がない。そして、シリコン融液が急冷され

る状態での結晶成長ほど、基板の内部応力が高くなり、その基板の半導体特性も同時に低くなった。この図3の結果から、回転冷却体3の表面層10の温度が、900℃以上の範囲において、良好なシリコンリボンの太陽電池が得られることが分かる。（尚、この時のシリコンリボンの引き出し速度は、15m/分程度、回転数25rpm程度である。）

【0039】

【発明の効果】本発明の請求項1記載のシリコンリボン

の製造装置は、シリコンの加熱融解部と、耐熱材で構成された回転冷却体と、シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構及びシリコン融液に浸漬した囲い壁から構成することにより、平坦性が良く、電気的特性に優れたシリコンリボンを早い引き出し速度により得ることができる。回転冷却体に接していない一方の面は特に平坦性が良いシリコンリボンを得ることができる。また、回転冷却体を高密度黒鉛により構成することで、その表面温度をシリコン融点に近い高温状態で作動させることができる。

【0040】また、本発明の請求項2記載のシリコンリボンの製造装置は、前記シリコン融液を噴流の圧力によって回転冷却体の外周面に加圧供給する機構に攪拌プロペラ装置を用いることを特徴とし、物理的な方法のため、高純度の半導体シリコンリボンを得ることができる。

【0041】また、本発明の請求項3記載のシリコンリボンの製造装置は、前記回転冷却体を高密度黒鉛により構成し、該回転冷却体の表面を窒化珪素膜にて被覆したことを特徴とし、シリコン融液を高純度に保持することは勿論、高純度の半導体シリコンリボンを得ることができる。また、シリコンリボンが回転冷却体表面に付着することを防ぎ、連続的にシリコンリボンを引き出すことができる。

【0042】また、本発明の請求項4記載のシリコンリボンの製造装置は、前記回転冷却体に供給されたシリコン融液がシリコン融液に浸漬した囲い壁をオーバーフローし、前記シリコンの加熱融解部の坩堝内を循環することを特徴とし、シリコン融液のシリコンリボンへの加工効率（加工収率）を高めることができる。

【0043】更に、本発明の請求項5記載のシリコンリボンの製造方法は、前記回転冷却体の外周面の温度を900℃以上の温度範囲とすることを特徴とし、結晶欠陥が少なく、結晶粒径が大きく、結晶平坦性が良く、電気的特性に優れた割れないシリコンリボンを早い引き出し

速度により得る方法を提供することができる。また、偏析現象を積極的に利用することにより、精製効果の優れたシリコンリボンの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態よりなるシリコンリボンの製造装置の略断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態よりなるシリコンリボンの製造装置における回転冷却体3の略断面図である。

【図3】本発明の一実施の形態よりなるシリコンリボンを用いて作成した太陽電池の光電変換効と冷却体3の表面温度との関係を示す図であり、図中、○印はシリコンリボンの割れの発生しなかった条件を示し、▲印はシリコンリボンの割れの発生した条件を示す図である。

【図4】従来例の回転冷却体を用いたシリコンリボンの製造装置の略断面図である。

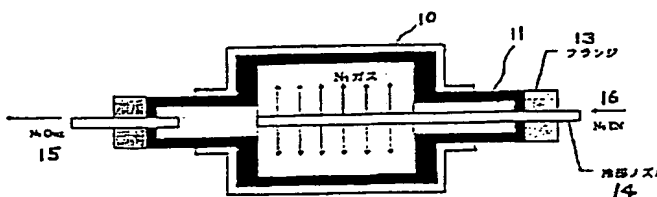
【図5】従来例の回転冷却体の構造説明図である。

【図6】従来例の回転冷却体による粗製珪素ケイ素の精製方法に用いられた装置の略断面図である。

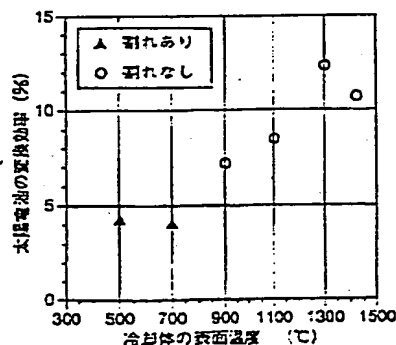
【符号の説明】

- 1 高密度グラファイト製の坩堝
- 2 攪拌プロペラ装置
- 3 回転冷却体
- 4 シリコン融液に浸漬した囲い壁
- 5 及びセラミックス製の楔
- 6 シリコンリボンの取り出用ガイドローラ
- 7 シリコン融液
- 8 シリコンリボン
- 9 プロペラ
- 10 回転冷却体3のシリコン融液に対する濡れ性の悪い表面層
- 11 回転冷却体3の中の熱伝導の良い高密度グラファイト製のドラム
- 13 両端のフランジ
- 14 冷却ノズル
- 15 冷却ノズル

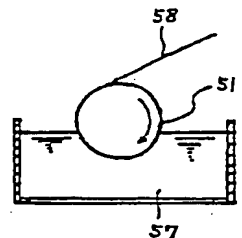
【図2】



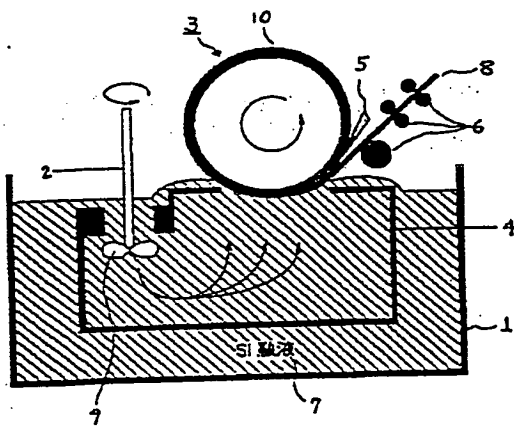
【図3】



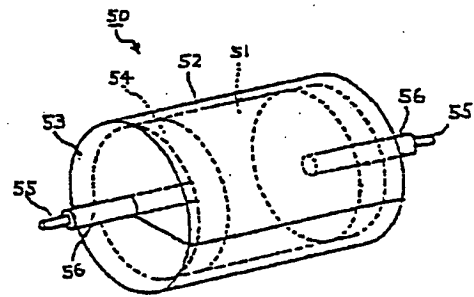
【図4】



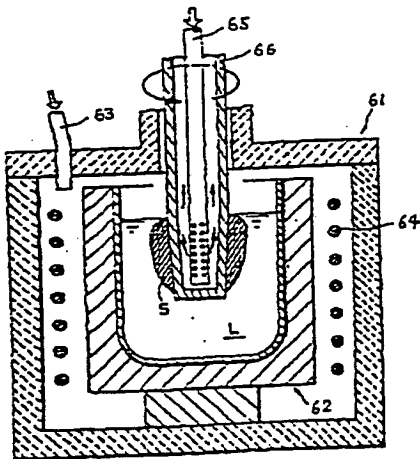
【図1】



【図5】



【図6】



(72) 発明者 富田 孝司
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
 ャープ株式会社内